

325046



PATENTE DE INVENCION

Ref: 2727.

325046

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CARBOXILATOS HIDROXIALQUILICOS  $\alpha, \beta$  -INSATURADOS"

*Solicitante:* CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6000 Frankfurt (Main)-Fechenheim, Alemania.

-----

Ya se conoce la obtención de carboxilatos hidroxialquílicos  $\alpha, \beta$  -insaturados mediante el adosamiento de óxidos alquilénicos en presencia de catalizadores. Como catalizadores se han empleado por una parte las aminas, por otra parte los halogenuros anhídrido de

5.

325046

- 2 -



- hierro, de aluminio y de cromo. Al emplear aminas según las patentes americanas 2 819 296 y 2 484 487 es necesario trabajar en recipientes de presión. Si se trabaja con halogenuros de metales trivalentes, por ejemplo según DAS 1 144 262 con ferricloruro, o según la patente americana 3 150 167 con cloruro de aluminio, entonces esto implica el empleo de ácidos anhidros ya que, como en el caso del cloruro de aluminio, el catalizador resulta ineficaz o, como el emplear ferricloruro, disminuye el rendimiento. La obtención de ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados, anhidros, exige sin embargo una operación adicional.

- Se ha descubierto ahora que el adosamiento de óxidos alquilénicos a los ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados, que también pueden contener hasta aproximadamente 5 % de agua, se puede lograr con muy buen rendimiento si, como catalizadores, se emplean los hexahidratos del tricloruro cromoico o tribromuro cromoico. Los ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados adecuados para el procedimiento de la presente invención son, ante todo, el ácido acrílico y los ácidos acrílicos sustituidos en la posición  $\alpha$  ó  $\beta$  por halógeno o restos de alquilo, tal como metilo, etilo, propilo, heptilo, además también el ácido maleico o fumárico, así como sus semi-ésteres y los ácidos maleico o fumárico sustituidos por halógeno o restos de alquilo, o bien sus semi-ésteres.

- De los óxidos alquilénicos utilizables para el adosamiento o bien para la formación de éster sean por ejemplo mencionados aquellos que se pue-



325046

5. den derivar de olefinas de cadena recta, ramificada o cíclica, tales como el óxido etilénico, propilénico, butilénico, isobutilénico, heptilénico, ciclohexénico o estirólico, además la epíclorohidrina y el éter glicídico de alcoholes monovalentes.

10. Los catalizadores a emplear según la presente invención poseen, ya en cantidades muy reducidas, un efecto excelente, lo que resulta sorprendente, máxime cuando los halogenuros anhídros del cromo, por ejemplo el tricloruro crómico sublimado, violeta, sólo cataliza debilmente el adosamiento de los óxidos de alquileo. Los nuevos catalizadores se pueden emplear en cantidades tan reducidas que no es necesaria su eliminación mediante destilación u otras manipulaciones.

15. Se obtienen ésteres oxialquílicos de sólo una tonalidad muy ligeramente verde, que se pueden emplear directamente para la obtención de copolímeros, ya que también con las cantidades de inhibidor reducidas empleadas es innecesaria su previa eliminación. Por el contrario, los productos amarillentos que se obtienen al emplear cloruro férrico, prácticamente no se pueden seguir elaborando a polimerizados sin una destilación previa.

25. Las ventajas mencionadas: la utilización de ácidos carboxílicos no totalmente anhídros, la ulterior posibilidad de elaboración sin previa destilación, son considerables. El procedimiento según la presente invención representa por lo tanto un enriquecimiento de la técnica.

30. E J E M P L O 1



# 325046

- 180 partes de ácido metacrílico al 99%, 0,03 partes de hidroquinona, 0,144 partes de hexahidrato de tricloruro crómico se calientan a 85°. Agitando se introduce a esta temperatura óxido etilénico. Después de unas 15 horas ha terminado la reacción. Se obtienen 280 partes de metacrilato oxietílico con aproximadamente 1,5 % de ácido metacrílico libre. El producto es ligeramente verdoso y se puede emplear directamente para las polimerizaciones.
- 5.
10. También se puede trabajar comenzando la operación con 60 partes de ácido metacrílico y 0,144 partes de hexahidrato de tricloruro crómico - con los que la recepción de óxido etilénico transcurre más rápidamente - y agregando las restantes 120 partes de ácido metacrílico lentamente durante la introducción del óxido etilénico.
- 15.

## E J E M P L O 2

- 147 partes de ácido acrílico al 98 % se mezclan con 0,075 partes de hidroquinona así como 1 parte de hexahidrato de tricloruro crómico. A 70° se gotean en el plazo de 4 horas 130 partes de óxido propilénico. Terminada la adición se sigue agitando aún durante 4 horas a 80-85°. El acrilato  $\beta$ -hidroxipropílico obtenido, con un contenido de ácido del 0,5 %, se puede destilar entonces en vacío. El rendimiento asciende a 245 partes. Empleando 0,3 partes de hexahidrato de tricloruro crómico el éster obtenido está solo ligeramente teñido y se puede seguir empleando directamente. El tiempo de reacción se prolonga a unas 12 horas.
- 20.
- 25.



325046

- 5 -

E J E M P L O 3

5. 176 partes de ácido metacrílico al 98 %  
0,1 partes de hidroquinona y 1,5 partes de hexahidrato  
de tricloruro crómico se calientan a 80-85° y en el  
plazo de 4 horas se introducen 155 partes de óxido bu-  
tilénico. Terminada la adición se sigue agitando aún  
durante 2 horas a 85°. El producto de reacción, el meta-  
crilato hidroxibutílico, hierve bajo 1,5 Torr a 82-86°;  
éste contiene menos de 0,5 % en ácido metacrílico libre.
10. Empleando 0,4 partes de hexahidrato de tricloro crómico  
asciende el tiempo de reacción a aproximadamente 14 ho-  
ras. El éster oxibutílico obtenido se puede seguir ela-  
borando sin ulterior destilación.

E J E M P L O 4

15. A 182 partes de ácido metacrílico al  
95 % se le gotean, después de agregar 0,1 partes de hidro-  
quinona y 1,5 partes de hexahidrato de tricloruro crómi-  
co, en unas 3 horas 130 partes de óxido propilénico. Se  
agita aún durante 3 horas a 75° y el producto se destila
20. en vacío. Se obtienen 275 partes de metacrilato oxipro-  
pílico con un contenido de 1 % de ácido metacrílico li-  
bre = 95 % de la teoría.

25. Empleando en lugar del tricloruro crómi-  
co una cantidad equivalente de cloruro férrico sublimado  
asciende el rendimiento, bajo condiciones de reacción por  
lo demás iguales, al 73 % de la teoría.

E J E M P L O 5

30. 172 partes de ácido metacrílico, 0,1  
partes de hidroquinona, 1 parte de hexahidrato de tribro-  
muro crómico se calientan a 75-80° y a esta temperatura

325046

- 6 -

- 2



325046

5. se introduce óxido etilénico. Después de la recepción de 96 partes de óxido etilénico en unas 4 horas asciende el contenido en ácido metacrílico libre al 1,1 %. Mediante destilación se obtienen 242 partes = 93% de la teoría de metacrilato oxietílico.

E J E M P L O 6

10. 172 partes de ácido crotonico se mezclan con 2 partes de hexahidrato de tricloruro crómico. A 75-85° se gotean en el plazo de 3 horas 130 partes de óxido propilénico. Se agita aún durante 4 horas a 80-85° y después se destila en vacío. Se obtienen así 270 partes de crotonato oxipropílico. Punto de ebullición 14 mm: 116-122°.

E J E M P L O 7

15. 49 partes de anhídrido del ácido maleico se transforman en 60 partes de dioxano con 9 partes de agua en ácido maleico. Después de agregar 0,05 partes de hidroquinona y 0,2 partes de hexahidrato de tricloruro crómico se agregan a 80° 80 partes de óxido propilénico en el plazo de 6 horas y se sigue agitando aún durante 4 horas a 90°. Después de destilar el dioxano y el óxido de propileno excedente se obtienen 105 partes de maleinato di-(oxipropílico) que solo contienen aún 0,5% de ácido maleico libre.

25. E J E M P L O 8

30. 19,6 partes de anhídrido del ácido maleico se transforman a 70° con 26 partes de 2-etilhexanol-(1) en el semi-éster. Después de agregar 0,01 partes de hexahidrato de tricloruro crómico se introducen a 90°, en el plazo de 10 horas, 9 partes de óxido etilénico, después se agita aún durante 1 hora a 85-90°. Se



325046

- 7 -

obtienen 54 partes de maleinato oxietil-etilhexílico, que está libre de ácido.

5. El producto no se puede destilar. Sirve como valioso componente en la obtención de co-polimerizados ya que contiene grupos reblandecedores y humectables.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una
15. Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 3 de Abril de 1.965 n<sup>o</sup> C 35 504 IVb/12o, acogíendose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
20. patente de invención por 20 años en España, sobre: "Procedimiento para la obtención de carboxilatos hidroxialquílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  -insaturados", caracterizándose por lo siguiente:

25. 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de carboxilatos hidroxialquílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  -insaturados mediante adosamiento de óxidos alquilénicos en presencia de catalizadores, caracterizado, porque como catalizadores se emplean los hexahidratos del tricloruro crómico o tribromuro crómico.

30. 2<sup>a</sup>.- "Procedimiento para la obtención de carboxilatos hidroxialquílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  -insaturados", tal



325046

- 8 -

y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid,

22 APR 1933

CASELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEROS Y MODE.

En p. Firmado: F. Hernández Ruiz